

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

15. 7. 2004

REC'D 02 SEP 2004

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 7月16日

出願番号
Application Number: 特願2003-275308
[ST. 10/C]: [JP2003-275308]

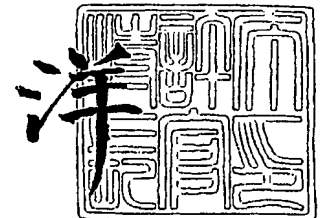
出願人
Applicant(s): 株式会社荏原製作所

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 8月19日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2004-3074579

【書類名】 特許願
【整理番号】 P045442
【提出日】 平成15年 7月16日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C02F 3/28
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都大田区羽田旭町 1 1 番 1 号 株式会社荏原製作所内
 【氏名】 蒲池 一将
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都大田区羽田旭町 1 1 番 1 号 株式会社荏原製作所内
 【氏名】 本間 康弘
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都大田区羽田旭町 1 1 番 1 号 株式会社荏原製作所内
 【氏名】 田中 俊博
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都大田区羽田旭町 1 1 番 1 号 株式会社荏原製作所内
 【氏名】 塚本 祐司
【特許出願人】
 【識別番号】 000000239
 【氏名又は名称】 株式会社荏原製作所
【代理人】
 【識別番号】 100105647
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 小栗 昌平
 【電話番号】 03-5561-3990
【選任した代理人】
 【識別番号】 100105474
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 本多 弘徳
 【電話番号】 03-5561-3990
【選任した代理人】
 【識別番号】 100108589
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 市川 利光
 【電話番号】 03-5561-3990
【選任した代理人】
 【識別番号】 100115107
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 高松 猛
 【電話番号】 03-5561-3990
【選任した代理人】
 【識別番号】 100090343
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 栗宇 百合子
 【電話番号】 03-5561-3990
【選任した代理人】
 【識別番号】 100093573
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 添田 全一
 【電話番号】 03-5561-3990

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 092740

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 特許請求の範囲 1

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0002923

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

硫黄化合物を含む有機性排水をメタン発酵処理する方法において、該メタン発酵処理工程より発生するバイオガス中の硫化水素濃度を検出し、該バイオガス中の硫化水素濃度が所定値を超えた場合に、前記有機性排水に脱硫処理操作を加える制御を行うことを特徴とする有機性排水のメタン発酵処理方法。

【請求項 2】

硫化水素濃度の所定値を 1 % 以上 4 % 以下、好ましくは 1 % 以上 2 % 以下とすることを特徴とする請求項 1 記載の有機性排水のメタン発酵処理方法。

【請求項 3】

前記脱硫処理操作が、硫黄に対する鉄イオンのモル比が、0.05～1 となるように鉄イオンを含む脱硫剤を加える脱硫処理であることを特徴とする請求項 1 記載の有機性排水のメタン発酵処理方法。

【請求項 4】

硫黄化合物を含む有機性排水を、脱硫処理を行った後あるいは行うと同時に、メタン発酵処理するメタン発酵槽を備え、該メタン発酵槽には、該槽内で発生するガス中の硫化水素濃度を測定する手段と、該測定値に基づいて、脱硫処理を制御する制御手段を有することを特徴とするメタン発酵処理装置。

【書類名】明細書

【発明の名称】硫黄化合物含有排水の嫌気性処理方法及び装置

【技術分野】

【0001】

本発明は、製紙工場、化学工場などの各種工場より排出される硫化水素などの無機硫黄化合物を含有する有機性の排水を対象とし、これを処理するメタン発酵処理方法及び装置に関するものである。

【背景技術】

【0002】

有機性の排水あるいは有機性の廃棄物等をメタン発酵により分解して処理するメタン発酵処理法は、活性汚泥法等の好気性処理に比べると曝気のためのエネルギーが不要であり、余剰汚泥が少なく、発生するバイオガスからエネルギーを回収できるため、省エネルギーの点で優れている。しかし、メタン生成菌又はメタン発酵菌は増殖量が少なく、沈降性が悪いので微生物が処理水とともに流出しやすい。そのため、メタン発酵処理に用いる発酵槽内の微生物濃度を上げることが困難であった。さらに、コストや敷地等の面で問題点を抱えていた。

【0003】

微生物濃度の高い高効率型の発酵槽を利用する嫌気性処理方法として、上向流嫌気性汚泥床法 (Upflow Anaerobic Sludge Blanket Process、以後「UASB」と記す) がある。これは近年普及してきた方法で、メタン菌等の嫌気性菌をグラニュール状に造粒化することにより、リアクタ内のメタン菌の濃度を高濃度に維持できるという特徴があり、その結果、排水中の有機物の濃度が相当高い場合でも効率よく処理できる。

【0004】

しかしながら、紙・パルプ産業排水などの化学工業排水等の、硫化水素などの無機硫黄化合物を高濃度含む排水での従来型 UASB 法では、原水中の硫化水素及び硫酸イオンが硫酸還元により生成した硫化水素によりメタン発酵に阻害を及ぼすため、その除去が必要であった。

【0005】

(特許文献 1) では、クラフトパルプ排水の上向流嫌気性汚泥床法で中温メタン発酵する方法において、パルプ蒸解工程のメタノール含有排水中のイオウ分を除去した後、該排水と、高分子炭水化物を含有する排水とを混合し、これをメタン発酵リアクタに供給して処理するメタン発酵処理法が開示されているが、許容されるイオウ分が不明で過剰にイオウ分を除去する問題があった。

【0006】

別の方法では、硫化水素を発生させた硫酸根含有有機排水に、硫化水素生成阻害剤を添加して硫化物を生成させ、生成した硫化物を沈殿除去する方法が提案されている。この方法では、硫化水素阻害剤に含有される重金属により硫化物が生成されることで、硫化水素が沈殿・除去される。しかし、この方法では、硫化水素生成阻害剤が過剰に添加されると、含有される重金属によりメタン発酵への阻害が生じるなどの問題があった。

【0007】

さらに、有機性排水に、排水中に含まれるイオウ化合物と等モル以上の鉄イオンを添加して、嫌気性処理を行うことを特徴とする有機性排水の嫌気性処理方法が提案されている。この方法では、イオウ化合物に対して過剰に添加された鉄イオンにより水酸化鉄フロックが形成され、メタン発酵槽内部に鉄が蓄積するなどの問題がある。

【特許文献 1】特開平 5-84499 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、上記の紙・パルプ産業排水などの化学工業排水等の、硫化水素など硫黄

化合物を高濃度含む排水を対象とする従来型 U A S B 法には、以下に示すような問題がある。

(a) 硫酸イオンの硫酸還元による硫化水素が発生し、さらに pH が低下すると非解離性の硫化水素が発生し、この非解離性の硫化水素がメタン発酵を阻害する。

(b) スチームストリッピングやエアストリッピングによる過剰な硫化水素の除去は、運転コストが多分に必要である。

(c) 過剰な脱硫剤の添加はコストがかかるだけでなく、過剰な脱硫剤がメタン発酵槽内に流入すると嫌気性微生物に多大なダメージを与える。

(d) 硫化水素除去剤として鉄イオンをイオウ化合物に対して過剰に添加すると、リアクタ内部に鉄が蓄積する。

【0009】

本発明は、このような実情によりなされたものであり、上記従来技術の問題点を解消し、無機硫黄化合物を含む排水を対象とした高性能な上向流嫌気性汚泥床処理（メタン発酵処理）方法及び装置を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者等は、上記の課題を解決するために鋭意研究を行い、メタン発酵処理で発生するバイオガス中の硫化水素濃度が 1 % 未満であれば、硫化水素によりメタン発酵が阻害されないことを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0011】

すなわち、本発明は、以下に記載する手段によって前記課題を解決した。

【0012】

(1) 硫黄化合物を含む有機性排水をメタン発酵処理する方法において、該メタン発酵処理工程より発生するバイオガス中の硫化水素濃度を検出し、該バイオガス中の硫化水素濃度が所定値を超えた場合に、前記有機性排水に脱硫処理操作を加える制御を行うことを特徴とする有機性排水のメタン発酵処理方法。

【0013】

(2) 硫化水素濃度の所定値を 1 % 以上 4 % 以下、好ましくは 1 % 以上 2 % 以下とすることを特徴とする前記 (1) 記載の有機性排水のメタン発酵処理方法。

【0014】

(3) 前記脱硫処理操作が、硫黄に対する鉄イオンのモル比が、0.05～1 となるように鉄イオンを含む脱硫剤を加える脱硫処理であることを特徴とする前記 (1) 記載の有機性排水のメタン発酵処理方法。

【0015】

(4) 硫黄化合物を含む有機性排水を、脱硫処理を行った後あるいは行うと同時に、メタン発酵処理するメタン発酵槽を備え、該メタン発酵槽には、該槽内で発生するガス中の硫化水素濃度を測定する手段と、該測定値に基づいて、脱硫処理を制御する制御手段を有することを特徴とするメタン発酵処理装置。

【発明の効果】

【0016】

硫黄化合物を含む有機性排水をメタン発酵処理する方法において、該メタン発酵処理工程より発生するバイオガス中の硫化水素濃度を検出し、バイオガス中の硫化水素濃度が 1 % 以上 4 % 以下、好ましくは 1 % 以上 2 % 以下の所定値を超えると、該有機性排水に脱硫処理操作を加える制御を行うことで、安定的に高い処理成績を得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

以下、本発明の実施の形態を図面に基づいて説明するが、本発明はこれに限定されない。

【0018】

本発明におけるメタン発酵処理には、溶解性物質を嫌気性処理する上向流汚泥床法、流

動床法、固定床法などの高負荷嫌気性処理があるが、いずれの方式でも良い。また、酸発酵とメタン発酵とを一つの反応槽で行う一槽式でも、両反応を別々の反応槽で行う二相式でも良い。

【0019】

図1は、メタン発酵処理方法を実施するのに好ましい本発明の上向流嫌気性処理装置の一形態の概要を例示した図である。

【0020】

原水送液管3が接続し、上下を閉塞した筒状のリアクタ（メタン発酵槽）4を設けてある。リアクタ4内部の左右両側壁には、それぞれに一方の端部を固定し、他方の端部を反対側の側壁方向に向かって下降しながら延ばしている邪魔板5を設けてある。邪魔板5は、上下方向に2箇所左右交互に設けてある。反応が開始すると発生ガスが集まる気相部（GSS）6には、外部と通じる発生ガス回収配管9の排出口を設けてある。

【0021】

なお、気相部6から接続されている発生ガス回収配管9の吐出口は、水を充填した水封槽11の水中内で開口している。開口位置は水圧が異なる適宜な水深位にあり、水封槽11には発生ガス回収配管9から吐き出されたガス流量を測定するガスメータ12を設けてある。ガスメータ12の先には、ガスホルダ13が設けられている。また、リアクタ4の上端には上澄み液を排出する処理水配管7が開口している。硫化水素濃度計10は、GSS6から水封槽11の間に設けられている。

【0022】

リアクタ4は、嫌気性菌からなるグラニュール汚泥を投入して使用する。本発明の対象となる嫌気性処理は、30℃～35℃を至適温度とした中温メタン発酵処理、50℃～55℃を至適温度とした高温メタン発酵処理の温度範囲の嫌気性処理を対象としている。嫌気性菌からなるグラニュール汚泥を投入し、原水（被処理水）1を送液管3からリアクタ4へ導入する。原水1は処理水の循環液や系外から供給する希釈水等により必要に応じて適宜希釈を行い、流入水のリアクタ内部での通水速度が0.5～5m/hとなるように調節する。

【0023】

一般的なメタン発酵では、メタン発酵槽4の前段に酸発酵槽（図示省略）を設けている。本処理方法では、酸発酵槽の前段で脱硫処理操作を行っても、酸発酵槽とメタン発酵槽4の間で脱硫処理操作を行っても良いが、酸発酵槽にて硫酸イオンの還元により硫化水素が発生するので、酸発酵槽とメタン発酵槽4の間で脱硫処理操作を行うことが好ましい。また、メタン発酵槽4へ接続する配管3に脱硫剤14を添加する脱硫処理操作を行うこともできる。

【0024】

また、原水1にCo、Ni等の微量元素等の栄養源16を添加することでメタン細菌の活性を高め、グラニュール形成能を向上させることができる。

【0025】

脱硫処理操作は、例として図2に示されるフローが挙げられる。

【0026】

原水1に含有される硫黄化合物が硫化水素を主成分とする場合、スチームストリッピングやガストリッピングを用いることが出来る。ガストリッピングで空気等酸素が含まれるガスを使用する場合は、メタン発酵槽4の嫌気性微生物に障害を及ぼさないような溶解酸素濃度にしてからメタン発酵槽4へ原水1を流入させる必要がある。

【0027】

添加する脱硫剤は、後段のメタン発酵に障害を及ぼさない脱硫剤であれば何でも良く、FeCl₃等の硫黄と難溶性の硫化物を形成する重金属や鉄イオンを含有する脱硫剤、粉末状やスラリー状の酸化鉄や水酸化鉄などの硫黄と難溶性の硫化物を形成する重金属を含む脱硫剤、活性炭などの硫黄化合物を吸着する脱硫剤、オゾン・塩素系酸化剤・臭素系酸化剤等の還元性の硫黄化合物を硫黄分子に酸化する酸化剤からなる脱硫剤が好ましい。

【0028】

酸化剤の添加量は、過剰だとコストがかかるだけでなく、後段の嫌気性微生物に阻害をもたらす。特に塩化鉄などの鉄イオンを脱硫剤として使用した場合、硫黄の等モル以下の鉄イオンの添加であれば、鉄は硫化鉄コロイドを形成し、メタン発酵槽 4 内部に蓄積することなく系外へ排出される。硫黄の等モル以上の鉄イオン添加は、過剰な鉄イオンにより沈降性の大きい水酸化鉄フロックが形成され、メタン発酵槽 4 内部に蓄積し好ましくない。

【0029】

排水中の硫黄化合物濃度が安定している場合は、一定条件のまま脱硫処理操作を行うだけでよいが、排水中の硫黄化合物濃度の変動がある場合には、脱硫処理操作を制御する必要がある。本発明の方法では、脱硫処理操作をメタン発酵処理で発生するバイオガス中の硫化水素濃度を指標にして制御できる。ガス中の硫化水素濃度は、脱硫処理操作に応じた水相の硫化水素濃度に追従して変化するためである。水中の硫化水素濃度を測定するよりバイオガス中の硫化水素濃度を測定する方が容易である。

【0030】

最適な脱硫処理操作を決定するため、前述の硫化水素濃度計 10 により検知された硫化水素濃度が所定値を超えると脱硫処理操作を加える制御がよい。所定値とは、硫化水素濃度が 1 % 以上 4 % 以下、好ましくは 1 % 以上 2 % 以下である。発生ガス中の硫化水素濃度が 1 % 以下であれば、非解離性の硫化水素によるメタン発酵への阻害はない。硫化水素濃度計 10 からの信号を脱硫剤供給制御装置 15 へ送り、脱硫剤 14 の供給を制御することができる。

【実施例 1】

【0031】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例によって限定されるものではない。

(実施例 1 ~ 4) 及び (比較例)

実施例 1 はバイオガスの硫化水素濃度が 1 % を超えた場合、原水に脱硫処理操作として FeCl_3 を添加する方法、実施例 2 はバイオガスの硫化水素濃度が 1 % を超えた場合、原水に脱硫処理操作として酸化剤の次亜塩素酸ナトリウムを添加する方法、実施例 3 はバイオガスの硫化水素濃度が 1 % を超えた場合、原水に脱硫処理操作として酸化鉄からなる脱硫剤のペレットを添加する方法、実施例 4 はバイオガスの硫化水素濃度が 1 % を超えた場合、原水に脱硫処理操作としてスチームストリッピングを行う方法である。

【0032】

比較例 1 は脱硫処理操作をしない方法、比較例 2 はバイオガス中の硫化水素濃度に関わらず一定量の FeCl_3 を脱硫剤として添加する方法である。

【0033】

硫黄含有排水を図 1 に示す本発明の装置にて処理した。

【0034】

実施例のフローは図 2 に示す。

【0035】

実施例 1 ~ 4 及び比較例 2 では、原水はメタン発酵槽の前段の原水槽にて脱硫処理操作を行った後、メタン発酵槽へ送られる。比較例 1 では、原水槽にて脱硫剤を添加せずにメタン発酵槽に送られる。

【0036】

メタン発酵槽の容量は 3 m^3 である。各 GSS で捕集された発生ガスの量は、水封槽に設けられたガスメータで測定した。メタン発酵槽内部の水温は 35°C に保たれるよう温度制御されている。硫化水素濃度計は最下段の GSS から水封槽への間に設けた発生ガス回収管 9 に設置した。

【0037】

原水には、メタノールを主成分とする排水 (COD_cr : $7000 \sim 10000 \text{ mg/l}$)

リットル、溶存硫化物：100～600mg／リットル）に窒素、リンなどの無機栄養塩類、微量元素としてNi、Coを添加したものを用了。

【0038】

処理水の一部を循環液として原水とともにリアクタへ流入させることで、通水速度を2m／hに設定した。原水流量と処理水循環水量の割合はCOD負荷に応じて設定した。

【0039】

実験は、予めスチームストリッピングにて脱硫した排水を用いて、100日間安定してCOD_{c.r}容積負荷25kg／(m³・d)で運転を行った後、バイオガス中の硫化水素濃度が1.5%を超えた場合に所定の方法で脱硫処理を行った。

【0040】

図3にバイオガス中の硫化水素濃度、図4に処理成績の変化を示す。

【0041】

図5にバイオガス中の硫化水素濃度とCOD_{c.r}除去率の関係を示す。バイオガス中の硫化水素濃度が3%を超えるとCOD_{c.r}除去率は著しく低下した。

【0042】

実施例はいずれにおいても、COD_{c.r}除去率は約80%を安定して達成した。一方、比較例1ではCOD_{c.r}除去率が急激に低下し、30日後にはCOD_{c.r}除去率は10%程度であった。比較例2ではCOD_{c.r}除去率が不安定であった。本発明の方式の方が高いCOD_{c.r}除去率が得られた。

【0043】

また、図6は比較例2のFeCl₃添加量を1とした時の実施例1のFeCl₃添加量の経時変化を示す点グラフである。比較例2に比べて、実施例1の方がFeCl₃添加量を減少できた。

【産業上の利用可能性】

【0044】

本発明によれば、メタン発酵処理工程より発生するバイオガス中の硫化水素濃度が所定値を越えた場合に、被処理原水である硫黄化合物を含む有機性排水に脱硫処理を加える制御を行うことで、非解離性の硫化水素によるメタン発酵の阻害が生じなくなる。この嫌気性処理方法を用いれば、高いCOD除去率を安定して達成でき、製紙工場、化学工場などの各種工場より排出される、硫化水素などの無機硫黄化合物を含有する有機性の産業排水の嫌気性処理に有効に貢献する。

【図面の簡単な説明】

【0045】

【図1】本発明の向上流嫌気性処理装置の一実施態様の系統図である。

【図2】本発明の各実施例のフローを例示するブロック図である。

【図3】バイオガス中の硫化水素濃度の経時変化を示す点グラフである。

【図4】COD除去率の経時変化を示す点グラフである。

【図5】バイオガス中の硫化水素濃度とCOD除去率の関係を例示する点グラフである。

【図6】比較例2のFeCl₃添加量を1とした時の実施例1のFeCl₃添加量の経時変化を示す点グラフである。

【符号の説明】

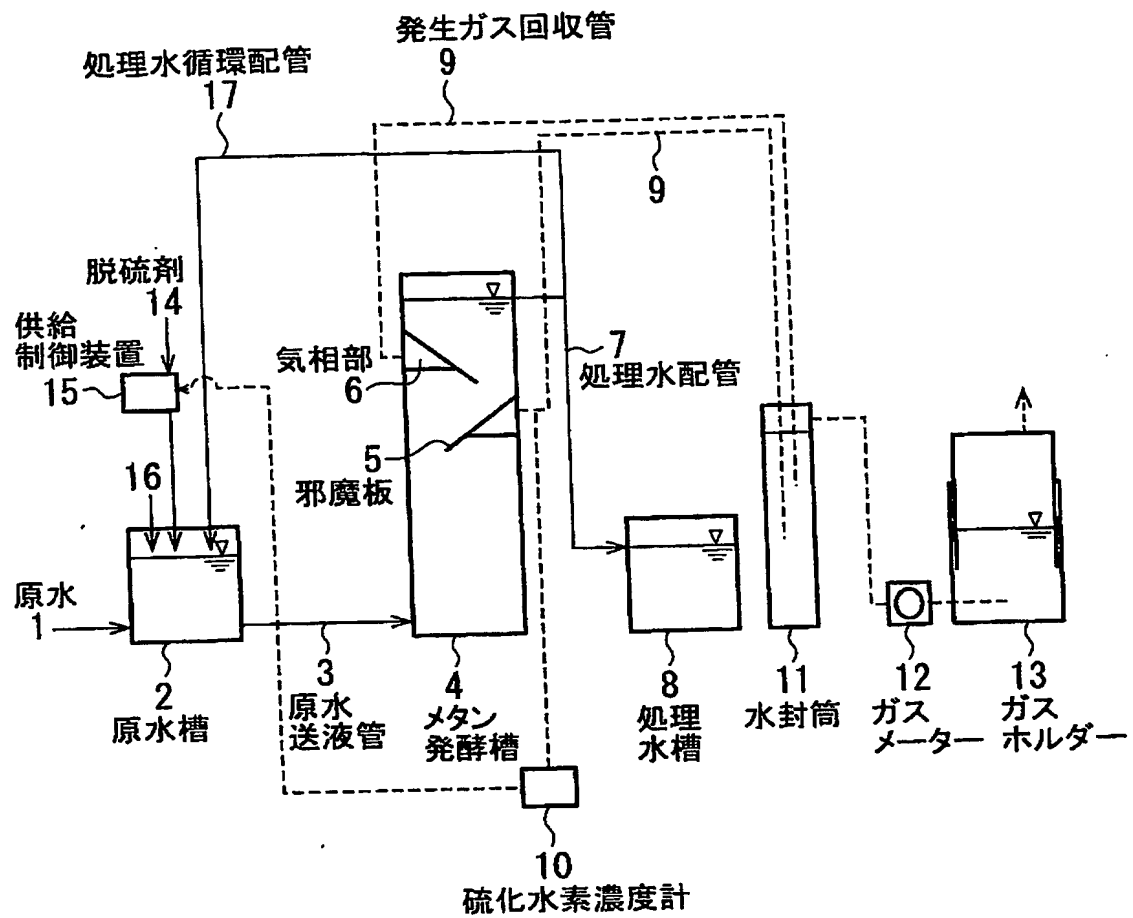
【0046】

- 1 原水
- 2 原水槽
- 3 原水送液管
- 4 メタン発酵槽
- 5 邪魔板
- 6 気相部
- 7 処理水配管
- 8 処理水槽

- 9 発生ガス回収管
- 1 0 硫化水素濃度計
- 1 1 水封筒
- 1 2 ガスメータ
- 1 3 ガスホルダ
- 1 4 脱硫剤
- 1 5 脱硫剤供給制御装置
- 1 6 栄養源
- 1 7 処理水循環配管

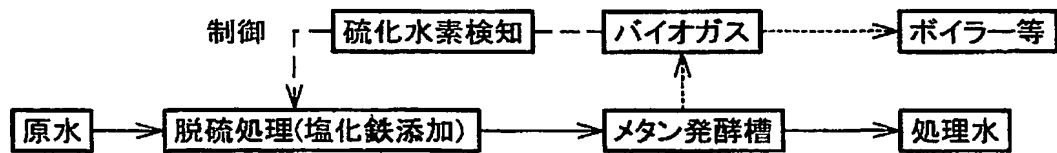
【書類名】 図面

【図 1】

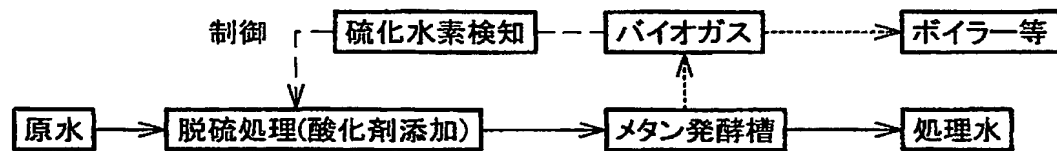


【図 2】

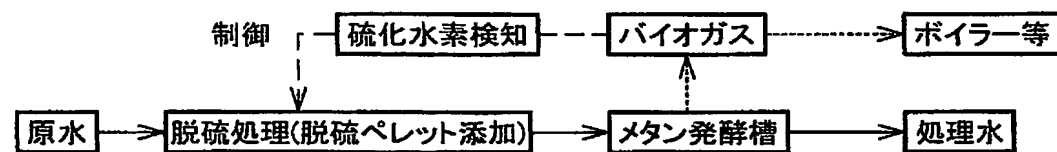
実施例 1



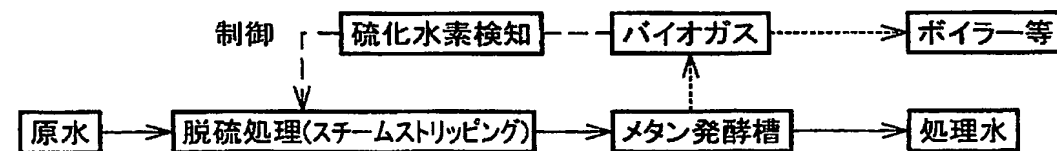
実施例 2



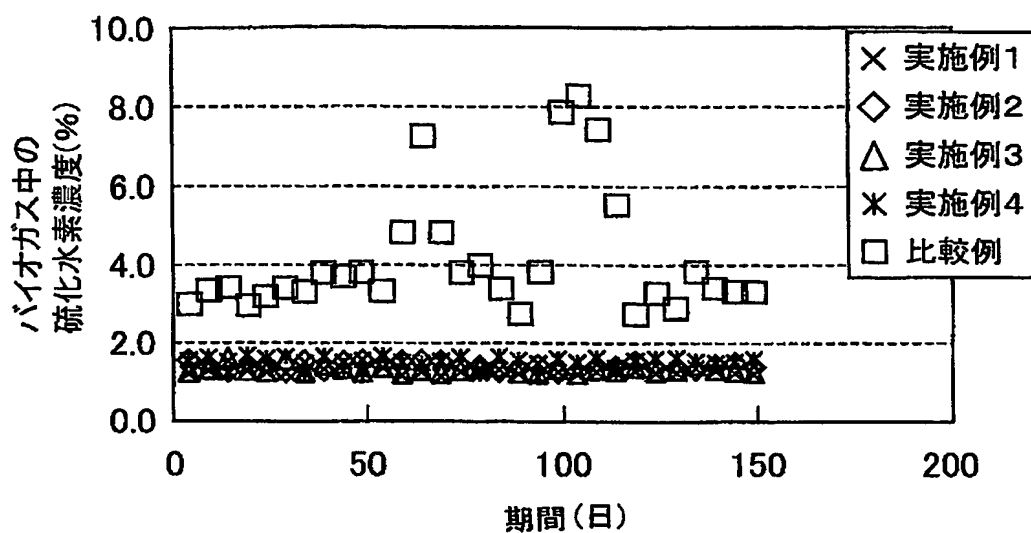
実施例 3



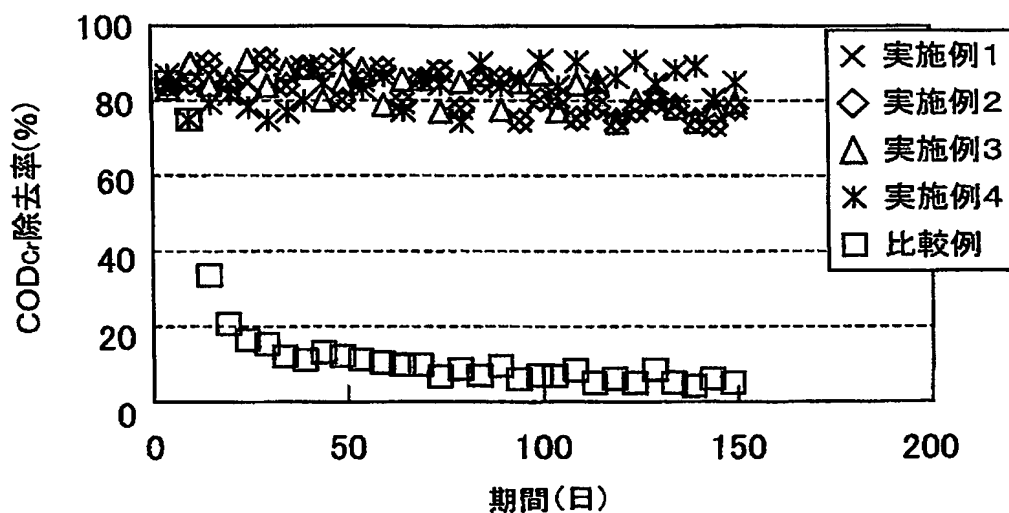
実施例 4



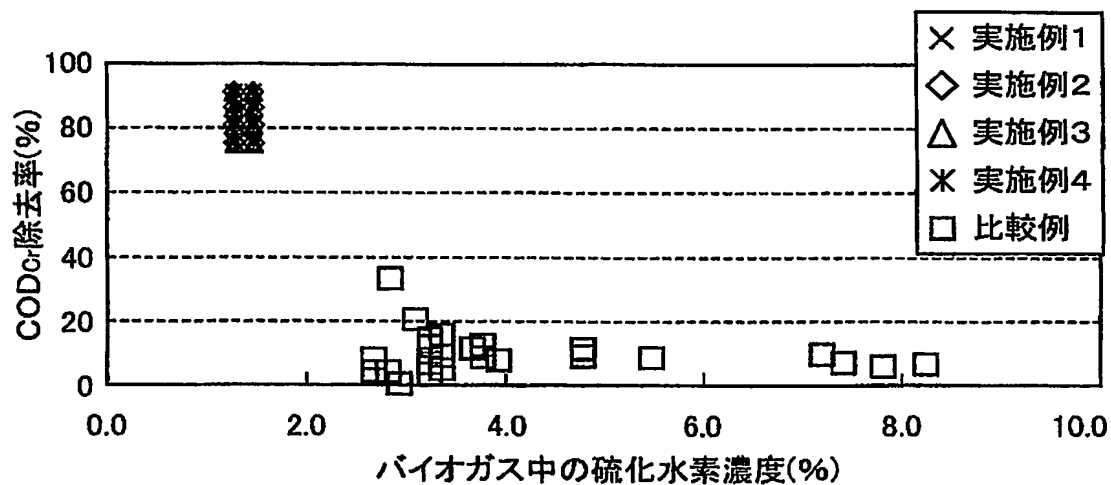
【図 3】



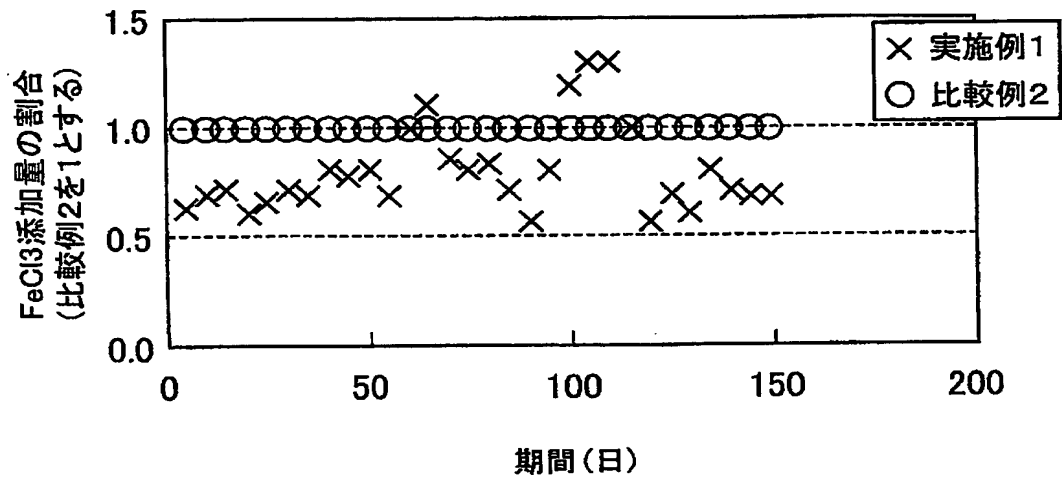
【図 4】



【図 5】



【図 6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 無機硫黄化合物を含む排水を対象とした高性能な上向流嫌気性汚泥床処理（メタン発酵処理）方法及び装置を提供する。

【解決手段】 硫黄化合物を含む有機性排水をメタン発酵処理する方法において、該メタン発酵処理工程より発生するバイオガス中の硫化水素濃度を検出し、該バイオガス中の硫化水素濃度が所定値を超えた場合に、前記有機性排水に脱硫処理操作を加える制御を行うことを特徴とする有機性排水のメタン発酵処理方法。及び装置。硫化水素濃度の所定値を 1% 以上 4% 以下、好ましくは 1% 以上 2% 以下とすること、及び前記脱硫処理操作が、硫黄に対する鉄イオンのモル比が、0.05～1 となるように鉄イオンを含む脱硫剤を加える脱硫処理であることが好ましい。

【選択図】 図 3

特願 2 0 0 3 - 2 7 5 3 0 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 0 2 3 9]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 3 1 日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都大田区羽田旭町 1 1 番 1 号
氏 名	株式会社荏原製作所

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.